

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДА В ЛАЗЕРНОЙ ИСКРЕ

*В.А.Павлов, *П.В.Козлов, **С.М.Вовк, *Ю.В.Романенко

*Институт механики МГУ

117192, Москва, Мичуринский пр., 1

**ГУДП НИКИЭТ "Техноцентр Лазерная диагностика и чистые технологии"

624051, Заречный Свердловской обл., а/я 96

Павлов Валерий Александрович - научный сотрудник института механики Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова.

Область научных интересов: физико-химическая газодинамика и лазерная спектроскопия.

Автор 31 публикации.

Козлов Павел Владимирович - научный сотрудник института механики Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова.

Область научных интересов: физико-химическая газодинамика и лазерная спектроскопия.

Автор 22 публикаций.

Вовк Сергей Мирославович - директор Государственного унитарного дочернего предприятия Научно-исследовательского и конструкторского института энерготехники "Техноцентр "Лазерная диагностика и чистые технологии", доктор технических наук.

Область научных интересов: прикладная лазерная спектроскопия.

Автор более 70 публикаций, 20 патентов, 1 монографии.

Романенко Юрий Валентинович - научный сотрудник института механики Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова.

Область научных интересов: физико-химическая газодинамика и лазерная спектроскопия.

Автор 12 публикаций.

В предыдущей работе [1] сообщалось о создании лазерного спектрометра для измерения распределения содержания углерода в сталях по методу LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY). Напомним, что сущность метода состоит в наблюдении спектров излучения плазменного факела, инициированного лазерным излучением с поверхности исследуемой мишени. В [1] упоминалось о проведении одновременного измерения интенсивности линий углерода и железа с помощью 2 фотоумножителей. Очевидным недостатком такой регистрации является невозможность оперативного наблюдения за полным спектральным составом излучения в исследуемой области и наличие только двух каналов измерений. Целью настоящей работы являлось выяснение общих закономерностей в эмиссионных LIBS-спектрах железа и углерода в стали и осо-

бенностей их регистрации с помощью многоканальных оптических анализаторов различных типов в разных условиях. Для возбуждения LIBS-спектров использовался импульсный YAG лазер с модулированной добротностью. Энергия и длительность импульса генерации составляли соответственно $E=30-150$ мДж и $T=30$ нс при частоте повторения 1 Гц. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца таким образом, чтобы образовавшийся плазменный факел был параллелен входной щели спектрографа. В экспериментах использовался дифракционный спектрограф с фокусным расстоянием 0,5 м и решеткой – 2400 шт./мм. При этом обратная линейная дисперсия составляла 0,6 нм/мм. В основном спектры регистрировались многоканальным оптическим анализатором OSA-WP-4 с камерой SIT-500. Чувствительным элементом каме-

ры являлся супервидикон с матрицей 500x256 элементов, размерами 12,5x6,4 мм и волоконным входом. Размеры одного пиксела составляли 25x25 мкм. Для работы в ультрафиолетовой области спектра на входное окно наносился люминофор, расширяющий спектральный диапазон камеры до 180 нм. Анализатор имел стробируемый режим работы с экспозициями 10 нс-100 мкс и соответствующими временными задержками. Кроме того, использовались прибор с зарядовой связью (ПЗС-линейка), чувствительная в этой спектральной области с параметрами 8x200 мкм, 3648 элементов и ПЗС-линейка со стробируемым электронно-оптическим преобразователем (ЭОПом).

На первом этапе в экспериментах регистрировались эмиссионные LIBS-спектры графитовой мишени в области линии углерода 193,03 нм. На рис. 1 приведен интегральный по времени и пространству спектр излучения плазменного факела с поверхности графитового образца. Отчетливо видна сильно уширенная линия углерода, искаженная молекулярными полосами. Природа молекулярных полос связана с поглощением сплошного рекомбинационного излучения плазмы в полосах Шумана-Рунге атмосферного кислорода. На этом же рисунке приведен спектр поглощения молекул кислорода из работы [3]. Хорошо видно детальное совпадение структуры спектров, подтверждающее это предположение.

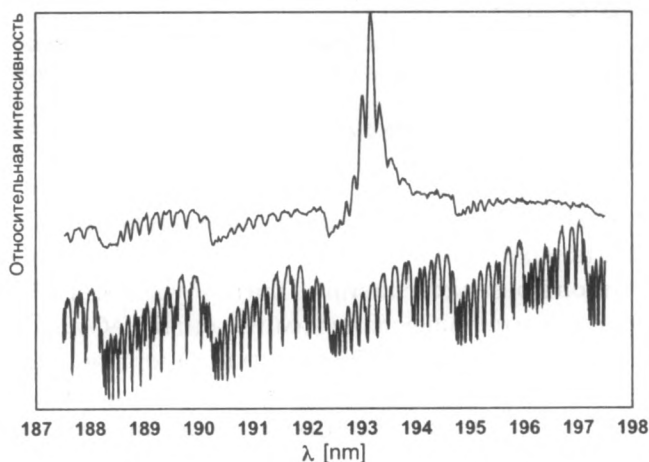


Рис.1. Интегральный LIBS-спектр графита

Для определения динамики развития спектра была применена покадровая регистрация с шагом временной задержки и экспозицией 1 мкс. (рис. 2, кривые 1-6). Можно констатировать, что наибольшее уширение линии и влияние молекулярных полос на ее форму приходится на первую микросекунду. Сильное уширение линии объясняется наибольшим градиентом температуры в факеле на начальной стадии процесса [2]).

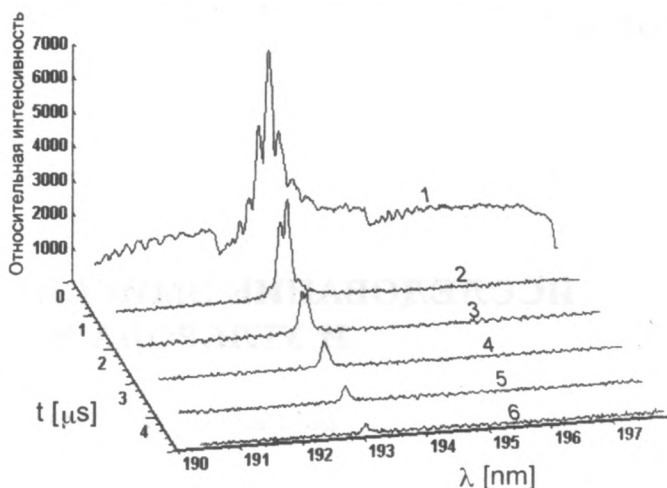


Рис.2. Временная развертка спектра графита

Для определения временного поведения спектра стали в этой спектральной области, так же провели покадровую регистрацию с различной задержкой относительно лазерного импульса, причем на начальном участке экспозиция составляла 50 нс (рис. 3). На первых 50 нс присутствует свечение не имеющее структуры и нечувствительное к перестройке длины волны спектрографа. Это свечение представляет из себя рассеянный свет от мощного излучения в видимой области. Максимум интенсивности этого излучения приходится на 450 нм, а временной интервал совпадает с действием возбуждающего лазерного импульса. Температура плазмы здесь достигает наибольшего значения [4], а ультрафиолетовая составляющая в этой спектральной области практически отсутствует. Далее, при охлаждении плазмы в процессе расширения, вклад непрерывного излучения в ультрафиолетовую область в результате электрон-ионной рекомбинации возрастает и при наличии в канале регистрации воздуха появляются кислородные полосы поглощения. При этом оптический путь в используемом спектрографе достигает 2 м. На следующей стадии происходит дальнейшее падение температуры и соответственно, уменьшение свечения плазмы, полосы Шумана-Рунге исчезают и проявляются линии углерода и железа. Такая динамика развития спектров, при определении интенсивности линий в этой спектральной области, требует исключения фоновой от засветки плазменного факела в начальной стадии процесса и удаления кислорода из оптической системы.

Для получения оптимальных спектров мы использовали стробоскопический режим регистрации (временное окно) с различными задержками относительно вспышки лазера и экспозициями, а также продували спектрограф азотом.

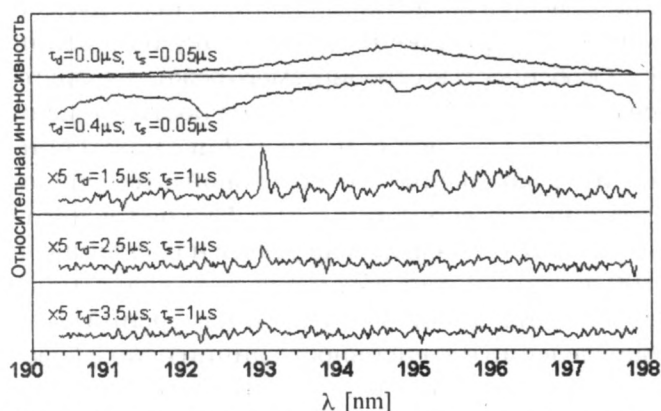


Рис.3. Временная эволюция спектра стали, где τ_d - задержка начала экспозиции от лазерного импульса, τ_s - длительность экспозиции

На рис.4 представлены спектры образца стали, снятые анализатором WP-4 в различных условиях: **а** - полная экспозиция и воздух в спектрографе, **б** - стробируемый режим, строб-2 мкс, задержка - 1 мкс, **с** - полная экспозиция и азот в спектрографе, **д** - стробирование и азот в спектрографе. Каждый спектр снимался с накоплением по 100 лазерных импульсов. Видно, что даже в стробируемом режиме **б** остается слабое влияние полос поглощения, а в случае **с** присутствует непрерывный фон рекомбинационного излучения плазмы. Наилучшие спектры получаются при использовании режимов **б** и **с** одновременно, например, спектр **д**.

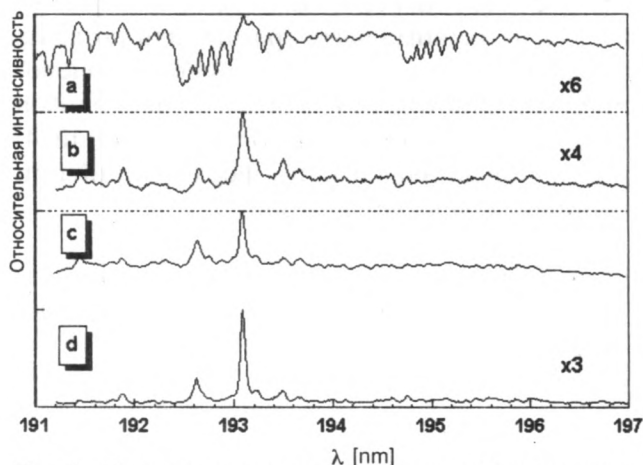


Рис.4. Спектры стали при различных способах регистрации. Содержание углерода 1,42%

Хорошо видно резкое возрастание интенсивности линий железа и углерода над шумом в области 191,0 - 194,0 нм при заполнении спектрографа азотом или применении стробирования. Именно эта область важна для мониторинга углерода на линии 193,03 нм. Эта линия весьма интенсивна, свободна от наложения линий железа и хорошо чувствует изменение концентрации углерода. Линия 247,86 нм слабо чувстви-

тельна к изменению концентрации углерода в стали и поэтому не использовалась. Рис.5 и 6 иллюстрируют возможности ПЗС линейки при регистрации спектров в этой области. Отметим, что при работе с линейкой оптический канал всегда заполнялся азотом, а стробоскопический режим отсутствовал. На рис.5 приведен спектр стали с содержанием углерода 0,13 % при заполнении спектрографа азотом (спектр **а**) и воздухом (спектр **б**). При этом выделяемый спектральный интервал в два раза шире в соответствии с длиной линейки. Для сравнения приведен также спектр лазерной искры в воздухе без мишени (спектр **с**). Хорошо видно, что деформирующее влияние полос поглощения практически заканчивается на 198 нм. Далее в области свыше 200 нм наблюдаются неискаженные линии железа. На рис.6 представлены спектры образцов стали с различным содержанием углерода, снятые ПЗС линейкой. Можно отметить высокую чувствительность линейки и хорошее отношение сигнал-шум вплоть до концентраций углерода 0,13 %. Для измерения относительной интенсивности линии углерода использовались линии железа 193,48 нм или иона железа 192,6 нм, причем последняя имеет существенно большую амплитуду по сравнению с первой при отсутствии в спектрографе кислорода.

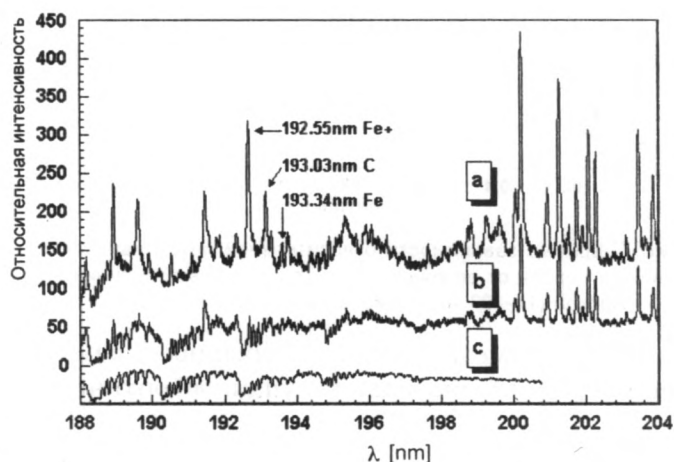


Рис.5. Спектр стали, снятый ПЗС-линейкой. Содержание углерода 0,13%

При построении калибровочной зависимости относительной интенсивности линии углерода от концентрации использовались образцы сталей с известным содержанием углерода. Относительная интенсивность определялась по соотношению $(I_C - I_f) / (I_{Fe} - I_f)$, где I_C , I_{Fe} и I_f - соответственно интенсивности линий углерода, железа и фона.

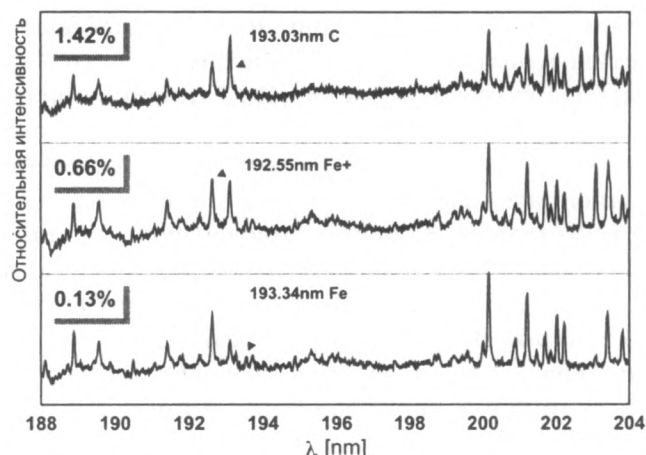


Рис.6. Спектры стали с различной концентрацией углерода, зарегистрированные ПЗС-линейкой

На рис.7 представлены две калибровочные кривые, построенные по линиям углерода 193,03 нм, железа 193,48 нм (кривая 1) и иона железа 192,6 нм (кривая 2) в интервале концентраций углерода 0,003-1,42 %. Относительная погрешность в среднем составляет 5 %.

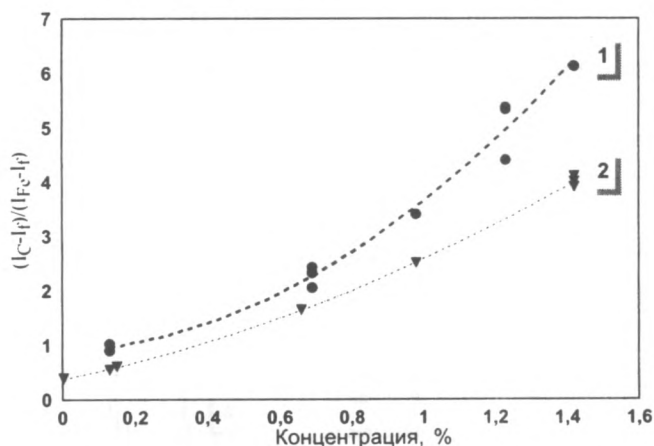


Рис.7. Кривые зависимости относительной интенсивности линии углерода от ее концентрации, построенные по линии железа (1) -193,48нм и иона железа (2) -192,6 нм

Следует отметить, что на погрешность измерений существенно влияет случайный оптиче-

ский пробой в среде на удалении от исследуемой мишени, нарушающий статистику измерений [5]. Особенностью стробируемого режима являются высокие требования к стабильности времени задержки, т.к. сдвиг ее на 0.1-0.2 мкс может приводить к изменению относительной интенсивности линии углерода на 20-30 %. Нужно также отметить, что используемый режим накопления по 100 лазерным импульсам недостаточен для получения наилучшей точности измерений. При определении интенсивности линии использовалась автоматическая аппроксимация формы линии гауссовым профилем, что может служить дополнительным источником ошибки, т.к. профиль линии может несколько отличаться от гауссового.

Резюмируя сказанное, можно отметить, что использование многоканального оптического анализатора позволило установить характерные особенности LIBS-спектров углерода и железа на границе вакуумного ультрафиолета и найти оптимальные условия их регистрации. Найденные условия существенно увеличивают чувствительность и точность измерений содержания углерода в сталях этим методом. Для получения минимальной погрешности измерений необходимо: 1) использование техники вакуумной спектроскопии или заполнение всего оптического тракта буферным газом, не имеющим полос поглощения в используемой спектральной области; стробоскопического режима регистрации, для ухода из зоны паразитной засветки по времени; 2) исключение возможного оптического лазерного пробоя в среде; 3) увеличение статистики измерений; 4) более точная аппроксимация формы линий при машинной обработке спектров.

В заключение авторы выражают признательность Силькису Э.Г. и Пындыку А.М. за помощь в проведении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вовк С.М., Кондратов С.В., Соломко К.А., Власов В.И., Кошелев В.Л. // Аналитика и контроль. 1998. №1(3). С.20-25.
2. Scott R.H., Strfshiem A. // Spectrochimica Acta. 1970. V.258. P.311.
3. Yoshino K., Esmond J.R., Chenng A.S.-C., Freeman D.E., Parkinson W.H. // Planetary Space Science, 1992. V.40, №2/3, P.185-192.
4. L.J.Radziemski //Microchemical J. 1994. №50. P.218-234.
5. Ko J.B., Sdorra W., Niemax.K. //Fresenius Z. Anal.Chem. 1989. 335, P.648

* * * * *